

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **54-001633**

(43)Date of publication of application : **08.01.1979**

(51)Int.Cl.

G03G 5/04
H01L 31/08

(21)Application number : **52-065857**

(71)Applicant : **RICOH CO LTD**

(22)Date of filing : **06.06.1977**

(72)Inventor : **KOJIMA AKIO
ENOMOTO TAKAMICHI
KAZAMI TAKEO**

(54) **ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR**

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the amount of electron acceptor to be used, to facilitate manufacture, and yet, to enhance sensitivity in positive charging, by adding an electron donator, an electron acceptor, and a charge generating substance at a specified molar ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

公開特許公報

昭54-1633

⑤Int. Cl.²
G 03 G 5/04
H 01 L 31/08

識別記号

⑥日本分類
103 K 111
99(5) J 42

庁内整理番号
7381-2H
6655-5F

④公開 昭和54年(1979)1月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④電子写真感光体

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

②特 願 昭52-65857

⑦発 明 者 風見武夫

②出 願 昭52(1977)6月6日

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

⑦発 明 者 小島明夫
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号 株式会社リコー内

⑧出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1の3の6

同 榎本孝道

⑨代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に電子供与性物質1モル部、
電子受容性物質0.05～0.3モル部及び電荷発生
性物質0.005～0.15モル部を含む光導電層を設
けた電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機系電子写真感光体の感度改良に
関する。

電子写真感光体として、導電性支持体上にセ
レン、碲化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導
電性物質(電荷発生性物質の1種)又はポリビ
ニルカルバゾール、アンスラセン、オキサジア
ゾール等の有機光導電性物質(電子供与性物質
の1種)を主成分とする光導電層を設けたもの
が知られている。これらの感光体はいずれも帯
電、画像状露光及び現像によつて画像が形成さ
れる。しかし有機光導電性物質は無機光導電性

物質に比べて感度が低いという本質的な欠点
を持つている。そこで有機光導電物質の感度を上
げるため、いくつかの増感方法が採られている。
例えば(1)染料の添加、(2)無水フタル酸のような
電子受容性物質の添加により電荷移動錯体を形
成する、(3)前記(2)で形成される電荷移動層を、
電荷発生性物質を主体とする電荷発生層の薄層
と組合せる(この場合は積層型感光体となる)
等である。しかし(1)の方法では増感効果が低く
(2)の方法では錯体形成のため電子受容性物質を
多量(有機光導電性物質とほぼ等モル)に使用
しなければならず、感光体製造時、その溶解性
や毒性が問題になるし、この方法で得られる感
光体は負帯電、即ち正コロナ放電よりも多量の
オゾンが発生し、電子写真特性を劣化させる負
コロナ放電で帯電させ九方が感度的に有利であ
り、また(3)の方法では塗布工程を2回必要とす
るし、しかも2回目の塗布工程は電荷発生層の
薄層を塗布対象とするので高度の技術を必要と
する。

本発明は電子受容性物質の使用量が少なく、製造容易であり、しかも正帯電で高感度が得られる電子写真感光体を提供するものである。

このような感光体は導電性支持体上に電子供与性物質1モル部、電子受容性物質0.05~0.3モル部及び電荷発生物質0.005~0.15モル部を含む光導電層を設けたものである。

光導電層に使用される電荷発生物質としては例えば米国特許第3,764,315号で提案されるようなカドミウムスルホセレンナイド系顔料、セレン化カドミウム又は硫化カドミウム系顔料、米国特許第3,775,105号、同第3,850,630号、同第3,870,516号、同第3,877,935号、同第3,879,200号、同第3,887,366号、同第3,894,868号、同第3,904,407号、特開昭47-30332号、同47-37543号或いは同48-70538号で提案されるようなシアニン系、フタロシアニン系、ジスアゾ系、インジゴイド系、キナクリドン系、多環キノン系、ビスベンゾイミダゾール系、ペリレン系、メチン系、アゾ系、キサントゲン系、ピオ

ラントロン系の染料又は顔料である。

電子供与性物質としては多核芳香族炭化水素を繰返し単位とする重合体があり、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルビレン、ポリ-9-ビニルアントラセン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ポリアセナフタレン、ポリ-9-(4-ベンチル)カルバゾール、ポリ-9-(5-ヘキシル)カルバゾール、ポリメチレン・ビレン、或いはビレンのN位置換アクリル酸アミド重合体及びこの重合体のアルキル、ニトロ、アミノ、ハロゲン又はヒドロキシ置換体が挙げられる。またN-ビニルカルバゾールとメチルアクリレートとの共重合体、1-ビニルビレンとホルムアルデヒドとの縮重合体や1-ビニルビレンとブタジエンとのブロック共重合体も使用できる。更にまた以上のような重合体ではない単量体として、例えばカルバゾール、N-エチルカルバゾール、ビレン、テトラフェン、1-アセチルビレン、2,3-ベンゾクリセン、6,7-ベンゾビレ

ン、1-ブロモビレン、1-エチルビレン、1-メチルビレン、ペリレン、2-フェニルインドール、テトラセン、ピセン、1,3,6,8-テトラフェニルビレン、クリセン、フルオレン、フェナンスレン、2,3-ベンゾビレン、アントラキノ、ジベンゾチオフェン、ナフタレン及び1-フェニルナフタレン、トリス(ジアルキルアミノフェニル)メタンロイコ体、ビス(ジアルキルアミノフェニル)メタン、ビス(ジアルキルアミノフェニル)エーテル、2,5-ビス(ジアルキルアミノフェニル)-1,3,5-オキサジアゾール、ピラゾリン誘導体等が挙げられる。

一方、電子受容性物質としては例えば無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水メリツト酸、無水ピロメリツト酸、トリシアノベンゼン、塩化ピクリル、2,4-ジニトロクロルベンゼン、2,4-ジニトロブロモベンゼン、4-ニトロフェニル、4,4-ジニトロビフェニル、2,4,6-トリニトロアニソール、トリ

クロトリニトロベンゼン、トリニトロ-0-トルエン、4,6-ジクロル-1,3-ジニトロベンゼン、4,6-ジブロモ-1,3-ジニトロベンゼン、9-ジニトロベンゼン、クロラニル、グロマル、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン、2,7-ジニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、テトラシアノビレン、ジニトロアントラキノ、2(又は4)-アザ-9-フルオレノン、9-ジシアノメチレンフルオレノン、9-ジシアノメチレン-2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,6-トリニトロステルベン、テトラシアノエチレン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレニリゲンマロノジニトリル、4,9-ジニトロジベンゾトロポロン等、電子吸引性の強いニトロ基、カルボキシル基、シアノ基等の置換基を有する化合物が挙げられる。

光導電層中の電子受容性物質及び電荷発生物質

物質の量は夫々電子供与性物質1モル当り0.05～0.3モル、0.005～0.15モルで、電子受容性物質の量が0.05モル以下では感度が不足し、繰返し使用における疲労も大きくなる、また0.3モル以上では、電荷の保持力が低下し、画像濃度が低くなってくる。一方電荷発生性物質の量が0.005モル以下では電荷の発生が不充分で、感度が上昇せず、0.15モル以上では感度は上昇するが、電荷の保持力が低下する結果、画像濃度が低下する。

なお本発明において、重合体に関するモル数はその基本構造単位を1モルとして計算するものである。

光導電層には以上の素材の他、電子写真の分野で通常使用される樹脂結着剤、可塑剤等を添加することができる。樹脂結着剤としては例えばポリカーボネート、ポリエステル、シリコン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ビニルトルエ

ン-ブタジエン共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、アクリル系又はメタクリル系樹脂、セルロース系樹脂、カゼイン等が挙げられる。

可塑剤としてはポリ塩素化ビフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルナフタレン、ハロゲン化パラフィンなどが挙げられる。

支持体としては公知の導電性を有するものがいずれも使用でき、例えば金属板や、導電性物質を塗布、蒸着又は含浸させたプラスチックフィルム、布、紙、又はガラス板等である。

なお光導電層と支持体との間に米国特許第3,791,826 或いは特開昭47-6341号等で提案されるようなバリア層を介在させてもよい。また本発明の感光体は光導電層に高分子の電子供与性物質や樹脂結着剤を使用することができるので、この場合は特に支持体を用いずに自己支持性の感光体とすることも可能である。

以下に実施例を示す。

実施例 1

ポリビニルカルバゾール1モル部、2,4,7

トリニトロフルオレノン0.1モル部及びポリビニルカルバゾールに対し10wt%のポリエステル樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、固形分が10wt%の溶液とし、この溶液23gにダイアンブルー（カラーインデックス0.1.21180）0.3gを加えボールミル中で分散させる。次にこの分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上に塗布乾燥して厚さ12μの光導電層を設けた。

こうして得られた感光体にコロナ放電により+1300Vに帯電させた後、ハロゲンランプの白色光を照射して前記電位が半減するまでの光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、2 lux.secと、高感度であつた。

一方、比較のためポリビニルカルバゾール1モル、2,4,7-トリニトロフルオレノン1モル及びポリビニルカルバゾールに対しポリエステル樹脂10wt%を含む10wt%テトラヒドロフラン溶液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上に塗布乾燥し、厚さ12μの電荷移動錯体型光導電層を有する感光体を作成した。以下この

感光体を-1300Vに帯電させた他は同様にして $E_{1/2}$ を求めたところ4.2 lux.secで低感度を示した。

実施例 2

ポリエステル樹脂と、この樹脂に対し10wt%の2,5-ビス（4-ジエチルアミノフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール-6-ジニトロフルオレノン混合物（モル比10:1）とをテトラヒドロフランに溶解して固形分が10wt%の溶液とし、更にこの溶液25gにβ型銅フタロシアニン（住友化学社製スミトモシアニンプールBG）0.1gを加えてボールミルで分散し分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上に塗布乾燥して、厚さ13μの光導電層を有する感光体を作成した。以下実施例1と同じ条件で $E_{1/2}$ を測定したところ、8 lux.secであつた。

一方、本実施例で銅フタロシアニンをを用いずに作成した比較用感光体の場合、 $E_{1/2}$ は42 lux.secであつた。